

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 832 720

②1 N° d'enregistrement national : 01 15438

⑤1 Int Cl⁷ : C 08 F 293/00, A 61 K 7/06, 7/02 // (C 08 F 293/00,
220:10, 220:56) (C 08 F 293/00, 210:02, 218:04)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.11.01.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.05.03 Bulletin 03/22.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MOUGIN NATHALIE, VICIC MARCO,
CAZENEUVE COLETTE et LION BERTRAND.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 COPOLYMERES ETHYLENIQUES SEQUENCES, COMPOSITIONS COSMETIQUES LES CONTENANT, ET
UTILISATION DE CES COPOLYMERES EN COSMETIQUE.

⑤7 Copolymère éthylénique séquencé, linéaire,
comprenant:

- au moins deux séquences présentant des tempéra-
tures de transition vitreuse (Tg) différentes;
- au moins une de ces séquences ayant une tempéra-
ture de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C;
ledit polymère ayant, en outre, des paramètres méca-
niques qui satisfont à au moins l'une parmi les trois conditions
suivantes:

- un module d'YOUNG E, tel que: $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$;

- une déformation à la rupture δr , telle que: $5\% \leq \delta r \leq 50\%$;

- une énergie de déformation à la rupture W_r , telle que:
 $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < W_r < 150,10^5 \text{ J/m}^3$.

Composition cosmétique comprenant ledit polymère.
Le copolymère permet d'améliorer le pouvoir coiffant et
la tenue d'une laque de cheveux, d'augmenter l'adhérence
et la résistance à l'usure d'un vernis à ongles et d'améliorer
la tenue d'une composition de maquillage sans que les
compositions soient collantes.

- page 31, ligne 15 - page 35, ligne 10
- page 31, ligne 16 - page 35, ligne 18
- page 31, ligne 20 - page 36, ligne 20

FR 2 832 720 - A1



COPOLYMERES ETHYLENIQUES SEQUENCES,
COMPOSITIONS COSMETIQUES LES CONTENANT,
ET UTILISATION DE CES COPOLYMERES EN COSMETIQUE

5

DESCRIPTION

La présente invention a trait à de nouveaux polymères de structure spécifique de type copolymères éthyléniques séquencés.

10

La présente invention concerne, en outre, une composition, notamment cosmétique ou pharmaceutique, en particulier une composition capillaire, comprenant ledit polymère de structure spécifique.

L'invention a également trait à l'utilisation
15 de ces polymères en cosmétique pour le traitement de la peau, des ongles ou des cheveux.

De nombreuses compositions et en particulier les compositions capillaires, dites compositions de « hair styling », qui se présentent sous la forme de
20 nébulisats (« spray »), de gels ou de mousses contiennent des résines ou polymères.

Il s'agit, en particulier, de polymères acryliques ayant des températures de transition vitreuse (Tg) élevés, tels que ceux décrits dans le
25 document FR-A-2 439 798.

De tels polymères, apportent, notamment en coiffure, un maintien de la coiffure, mais ils présentent l'inconvénient d'une trop grande friabilité, ce qui ne permet pas une bonne tenue dans le temps de
30 la coiffure.

Dans le cas des vernis, les polymères ne résistent pas aux chocs.

Pour résoudre les problèmes posés par ces polymères, on utilise, en outre, dans les compositions cosmétiques, des plastifiants, afin d'abaisser la température de transition vitreuse. Mais, alors, les polymères tendent à présenter des effets de « collants » ou, dans le cas du coiffage, une diminution du « coiffant ».

Il existe donc un besoin pour un polymère, qui, lorsqu'il est inclus dans une composition, en particulier une composition cosmétique, fasse en sorte que cette composition ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des compositions de l'art antérieur.

Il existe, en particulier, un besoin pour un polymère et une composition le contenant, qui présente une combinaison optimale des propriétés de rigidité et de « collant ».

Ainsi, une composition capillaire comportant le polymère doit permettre d'obtenir plus de tenue, tout en conservant un effet naturel.

Dans le cas d'un traitement des ongles, comportant l'application d'un film protection brillant, dans le but de résister aux agressions mécaniques, un tel film protecteur, qui contient le polymère, doit être capable de résister de manière excellente à l'abrasion mécanique.

Dans le cas d'un traitement de la peau, le maquillage, mis en œuvre, et qui inclut le polymère,

doit adhérer à la peau, sans tirer celle-ci et tout en étant confortable.

Dans tous les cas et quelle que soit la composition dans laquelle se trouve utilisé le polymère, il est nécessaire que ce dernier donne un
5 produit non collant au toucher.

Le but de la présente invention est de fournir un polymère qui réponde, entre autres, aux besoins, critères et exigences cités plus haut et qui
10 résolve les problèmes des polymères de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à la présente invention, par un copolymère éthylénique, séquencé, linéaire comprenant :

- au moins deux séquences présentant des
15 températures de transition vitreuse (T_g) différentes ;
- au moins une de ces séquences ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 20°C ;

ledit copolymère ayant, en outre, des paramètres mécaniques qui satisfont à au moins l'une
20 parmi, les trois conditions suivantes :

- un module d'YOUNG E , tel que :
 $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$;
- une déformation à la rupture ϵ_r , telle que :
25 $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$;
- une énergie de déformation à la rupture w_r , telle que : $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$.

Avantageusement, le copolymère, selon l'invention, a des paramètres mécaniques qui satisfont
30 au moins à deux des conditions édictées ci-dessus, ainsi le copolymère, selon l'invention, a par exemple :

- un module d'YOUNG E , tel que :
 $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$;
- une déformation à la rupture ϵ_r , telle que :
 $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$.

5 Ou bien le copolymère, selon l'invention a :

- un module d'YOUNG E , tel que :
 $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$; et
- une énergie de déformation à la rupture w_r , telle que :
10 $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$.

Ou bien le copolymère selon l'invention a :

- une déformation à la rupture ϵ_r , telle que :
 $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$; et
- une énergie de déformation à la rupture w_r ,
15 telle que : $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$.

De préférence, le copolymère, selon l'invention, satisfait à la fois aux trois conditions édictées, quant à ses paramètres mécaniques, indiquées ci-dessus.

20 L'invention a également pour objet les compositions cosmétiques comprenant lesdits copolymères éthyléniques, séquencés, linéaires.

Lorsqu'ils sont incorporés dans de telles compositions, les copolymères présentant la structure
25 spécifique, selon l'invention, permettent d'obtenir des propriétés, ou plutôt une combinaison de propriétés extrêmement intéressantes, qu'il n'était pas possible d'obtenir avec les polymères de l'art antérieur.

De manière générale, les polymères ont une
30 combinaison optimale de rigidité et de caractère non collant et ils conduisent ainsi à des compositions ou

systemes ayant notamment des résistances mécaniques, des résistances à l'usure et des tenues dans le temps améliorées, et une fragilité réduite, tout en n'étant pas collants.

5 Ainsi, lorsque les copolymère, selon l'invention, sont utilisés dans des compositions pour le traitement de la chevelure, telles que des laques, ils apportent plus de tenue dans le temps. Ils sont moins fragiles qu'une laque classique et simultanément
10 ils ne sont pas collants.

 Dans les vernis à ongles, le vernis comprenant le copolymère selon l'invention, a une résistance à l'usure supérieure et ne colle pas.

 Dans les produits de maquillage, comme les
15 rouges à lèvres ou les fonds de teint, le maquillage présente une bonne tenue sur les lèvres ou la peau, sans laisser de sensation de collant.

 L'invention concerne également un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières
20 kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition selon l'invention.

 L'invention concerne donc en outre l'utilisation des copolymères selon l'invention pour améliorer le pouvoir coiffant et la tenue d'une laque
25 pour cheveux, l'utilisation des copolymères pour améliorer l'adhérence et la résistance à l'usure d'un vernis à ongles et enfin l'utilisation des copolymères pour augmenter l'adhérence d'une composition de maquillage.

Les copolymères, selon l'invention, apportent donc une solution aux problèmes posés par les polymères de l'art antérieur.

5 Les propriétés avantageuses inattendues des copolymères spécifiques de l'invention, qui sont fondamentalement des copolymères linéaires, proviennent notamment de la nature spécifique des séquences qui les constituent, qui sont définies par des températures de transition vitreuse particulières.

10 Rien ne laissait supposer dans l'art antérieur qu'en mettant en œuvre un copolymère spécifiquement linéaire, en fixant des conditions de Tg définies pour les séquences constituant le copolymère, et en plaçant dans des plages spécifiques pour au moins
15 un paramètre mécanique définissant ce copolymère, on pourrait parvenir, selon l'invention, à obtenir une combinaison de propriétés excellentes pour ce copolymère.

Sans vouloir être lié par aucune théorie, les
20 propriétés avantages du copolymère selon l'invention proviendraient du fait que, d'une part, il est linéaire, et que, d'autre part, la nature des séquences est spécifiquement choisie de façon à favoriser la séparation des phases entre les séquences et donc,
25 entre autres, à contrôler de manière optimale la rigidité et le collant du copolymère.

De manière plus précise, les copolymères selon l'invention sont des copolymères blocs. On entend généralement par ces termes que les copolymères sont
30 constitués de séquences ou blocs accrochés les uns aux autres de façon covalente.

En outre, deux séquences successives sont de natures différentes. Par contre, deux séquences non successives peuvent être de même nature. Chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un
5 copolymère, celui-ci pouvant à son tour être statistique ou alterné.

Les copolymères de l'invention sont définis comme étant des copolymères éthyléniques. Cela signifie que les monomères dont sont issus les séquences ou
10 blocs constituant le copolymère sont des monomères à double liaison insaturée carbone-carbone de type éthylénique.

En outre, spécifiquement, le copolymère, selon l'invention, est un copolymère linéaire. Cela
15 signifie que l'invention n'entend pas couvrir les copolymères ayant une structure non linéaire, par exemple ramifiée, en étoile, greffée, ou autre. Le caractère linéaire des copolymères de l'invention est important pour communiquer aux compositions le
20 contenant, les propriétés avantageuses décrites plus haut.

Avantageusement, le copolymère est un polymère filmogène, c'est-à-dire qu'il est apte à lui
seul, ou en présence d'agent auxiliaire de
25 filmification, à la température allant de 20°C à 30°C, à former un film continu (vu à l'œil nu) et adhérent sur un support kératinique.

Selon l'invention, le copolymère comprend au moins deux séquences ou blocs qui ont des températures
30 de transition vitreuse (Tg) différentes, et, en outre, au moins une parmi ces séquences ou blocs du copolymère

a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C.

La température de transition vitreuse Tg étant un paramètre essentiel pour définir les séquences du copolymère de l'invention et, par voie de conséquence, le copolymère de l'invention, il est important d'indiquer que les températures de transition vitreuse des séquences des copolymères utilisés dans la présente invention sont mesurées par analyse
10 enthalpique différentielle (DSC, « Differential Scanning Calorimetry », en anglais) pour le polymère sec, à une vitesse de chauffe de 10°C/minute.

Le polymère selon l'invention est en outre défini par des paramètres mécaniques : module d'YOUNG, ou rigidité E, déformation à la rupture ϵ_r , énergie de déformation à la rupture w_r dont au moins un se trouve dans une plage spécifique.

Il est donc fondamental de définir les méthodes selon lesquelles sont déterminées ces trois
20 paramètres mécaniques.

Tout d'abord, il y a lieu de préciser que ces paramètres concernent un film obtenu par séchage d'une solution du copolymère dans le solvant approprié audit copolymère, par exemple l'éthanol, à température
25 ambiante et à un taux d'humidité relative de 50 %.

Au sens de la présente invention, on entend par film obtenu par séchage à température ambiante et à un taux d'humidité relative de 50 % \pm 5 %, un film obtenu par séchage à 22 + ou - 2°C après un temps de
30 séchage de 2 jours, la quantité de solution étant

adaptée pour obtenir dans une matrice en téflon, un film d'épaisseur de $250 \pm 50 \mu\text{m}$.

Au sens de la présente invention, le module d'YOUNG E , la déformation à la rupture (ϵ_r) et l'énergie de déformation à la rupture (w_r) sont définis aux
5 moyens des essais décrits ci-après. Pour effectuer les essais de traction, le film est découpé en éprouvettes de forme haltère, de longueur utile $33 \pm 1 \text{ mm}$ et de largeur utile 6 mm . La section (S) de l'éprouvette est
10 alors définie comme : $S = \text{largeur} \times \text{épaisseur} (\text{mm}^2)$; cette section (S) sera utilisée pour le calcul de la contrainte.

Les essais sont réalisés sur un appareil de traction équipé d'un extensomètre optique pour la
15 mesure du déplacement et commercialisé sous l'appellation Lloyd® LR5K ou commercialisé sous l'appellation Zwick® Z010. Les mesures sont réalisées dans les mêmes conditions de températures et d'humidité que pour le séchage, c'est-à-dire une température de
20 $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et un taux d'humidité de $50 \pm 5 \%$.

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de déplacement de 2 mm/mn .

On impose donc une vitesse de déplacement et on mesure simultanément la longueur (L) de l'éprouvette
25 et la force F nécessaire pour imposer cette longueur. C'est à partir de ces données L et F que l'on détermine les paramètres contrainte σ et déformation ϵ .

La distance (L) est mesurée avec un extensomètre optique à l'aide de pastilles adhésives
30 placées sur l'éprouvette haltère. La distance initiale

entre ces deux pastilles définit la longueur utile L_0 utilisée pour le calcul de la déformation ϵ .

Il est ainsi obtenu une courbe contrainte $\sigma (= F/S)$ en fonction de la déformation $\epsilon (= (L/L_0) \cdot 100)$,
 5 l'essai étant conduit jusqu'à rupture de l'éprouvette.

La déformation à la rupture ϵ_r est la déformation maximale de l'échantillon avant le point de rupture (en %).

L'énergie à rupture w_r en J/m^3 est définie
 10 comme la surface sous cette courbe contrainte/déformation telle que :

$$W = \left(\int_0^{L_{\max}} F dL \right) / (L_0 \times S),$$

15 formule dans laquelle L_0 est en mètre, et S est en m^2 .

Enfin, E correspond à la pente de la courbe $\sigma = f(\epsilon)$ dans la partie linéaire de la courbe.

Les copolymères de l'invention, outre les conditions relatives aux T_g de leurs séquences sont
 20 donc définis par un module d'YOUNG ou rigidité E , qui est donné en MPa et qui correspond à la pente de la courbe $\sigma = f(\epsilon)$, considérée dans la partie linéaire de cette courbe (début de l'essai).

Selon l'invention, E satisfait à la relation
 25 $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$, de préférence
 $600 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$, et de préférence encore
 $800 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$.

Ou bien les copolymères de l'invention sont définis par une déformation à la rupture ϵ_r qui est

donnée en % et qui correspond à la déformation maximale de l'échantillon de copolymère avant le point de rupture.

Selon l'invention, ϵ_r satisfait à la relation
5 $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$, de préférence $8 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$, de préférence encore $10 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$.

Ou bien encore les copolymères de l'invention sont définis par une énergie de déformation à la rupture w_r qui est donnée en J/m^3 et qui correspond à
10 l'énergie totale absorbée par unité de volume de l'échantillon jusqu'au point de rupture.

Selon l'invention, w_r satisfait à la relation
 $0,1.10^5 J/m^3 < w_r < 150.10^5 J/m^3$, de préférence
 $0,5.10^5 J/m^3 < w_r < 150.10^5 J/m^3$ et de préférence encore
15 $1.10^5 J/m^3 < w_r < 150.10^5 J/m^3$.

Les copolymères selon l'invention peuvent aussi être définis comme étant des copolymères tels que au moins deux des paramètres mécaniques définis ci-dessus se trouvent dans les plages indiquées
20 ci-dessus.

Les copolymères selon l'invention peuvent enfin être des copolymères dont les trois paramètres mécaniques énumérés ci-dessus satisfont à la fois aux relations mentionnées.

25 Chaque séquence du copolymère, selon l'invention, est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce
30 copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

Selon l'invention, le copolymère comprend au moins deux séquences, ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes. Avantageusement, l'écart des températures de transition vitreuse entre ces deux séquences, ayant des températures de transition vitreuse différentes, est généralement de 40 à 120°C, de préférence de 40 à 110°C et, de préférence encore, de 40°C à 100°C.

La masse moyenne en nombre du copolymère est généralement de 10 000 à 500 000, de préférence de 50 000 à 200 000.

Avantageusement, la proportion de la séquence de Tg supérieure égale à 20°C est de 99 % à 40% du polymère, de préférence de 95 à 55 % et, de préférence encore de 90 à 50 %.

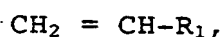
Avantageusement, la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C a une température Tg de 20 à 200°C, de préférence de 20 à 170°C, de préférence encore de 20 à 150°C.

La séquence dont la température de transition vitreuse est supérieure ou égale à 20°C, qui est un homopolymère ou un copolymère, est, de préférence, issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse, supérieures ou égales à 20°C.

De préférence encore, la séquence, dont la température de transition vitreuse est supérieure ou égale à 20°C, est un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure à 20°C).

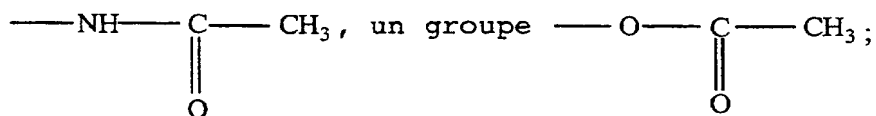
Les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C et dont est ou sont issue(s), de préférence, la ou les séquences de $T_g \geq 20^\circ\text{C}$ du copolymère de l'invention sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants :

- les composés vinyliques de formule :



10

où R_1 est un groupe hydroxyle ; un groupe



15

un groupe cycloalkyle en C_3 à C_8 ; un groupe aryle en C_6 à C_{20} ; un groupe aralkyle en C_7 - C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_4) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyle en C_1 à C_4) tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique, ou hétérocyclylalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, et lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être

20

25

éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

Des exemples de monomères vinyliques sont le
5 vinylcyclohexane, le styrène ; et l'acétate de vinyle.

- Les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$,

où R_2 est un groupe tertibutyle ; un groupe cycloalkyle en C_3 à C_8 ; un groupe aryle en C_6 - C_{20} ; un groupe aralkyle en C_7 - C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_4) ; un
10 groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyle de C_1 à C_4), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocyclylalkyle pouvant
15 être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifié dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs
20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

25 Des exemples de monomères acrylate sont les acrylates de t-butylcyclohexyle, de tertibutyle, de t-butylbenzyle de furfuryle et d'isobornyle ;

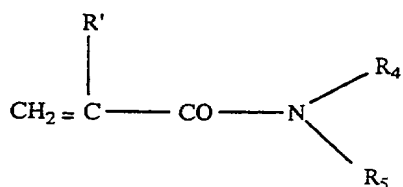
- les méthacrylates de
formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_3$,

30 où R_3 est un groupe alkyle de 1 à 4C, linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe méthyle, éthyle,

propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ; un groupe cycloalkyle en C₃ à C₈ ; un groupe aryle en C₆-C₂₀ ; un groupe aralkyle en C₇-C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₄) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, ou hétérocyclique ou hétérocyclylalkyle pouvant être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifié dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

Des exemples de monomères méthacrylate sont les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de n-butyle, d'isobutyle, de t-butylcyclohexyle, de t-butylbenzyle, et d'isobornyle ;

- les (méth)acrylamides de formule :



où R' désigne H ou -CH₃, et où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou
5 un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyle.

Des exemples de monomères (méth)acrylamide sont le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le
10 N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide.

Les monomères préférés parmi tous ceux cités ci-dessus sont choisis parmi les acrylates de furfuryle, d'isobornyle de tertibutyle de
15 t-butylcyclohexyle, de t-butylbenzyle, les méthacrylates de méthyle, de n-butyle, d'éthyle, d'isobutyle, le styrène, l'acétate de vinyle et le vinylcyclohexane.

La séquence de température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C peut, outre les
20 monomères indiqués ci-dessus, dits « monomères principaux », et dont la température de transition vitreuse Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 20°C, comprendre un ou plusieurs
25 autres monomères différents appelés monomères additionnels, qui ont, pour se distinguer des monomères « principaux », une Tg de l'homopolymère correspondant inférieure à 20°C.

Ce ou ces monomères additionnels sont, bien
30 sûr, choisis de façon à ce que la Tg de la séquence soit supérieure ou égale à 20°C.

Ainsi, une séquence de Tg adéquate, supérieure ou égale à 20°C, pourra être formée d'un copolymère, ce polymère étant constitué d'un premier monomère ou monomère principal dont la Tg de l'homopolymère correspondant est dans la plage de 20°C à 200°C, et d'un second monomère ou monomère additionnel dont la Tg de l'homopolymère correspondant est dans la plage de moins de 20°C à -100°C.

Par exemple, on pourra combiner dans le copolymère formant la séquence un monomère « principal » de Tg (de l'homopolymère correspondant) égal à 100°C, à raison de 80 % en poids, et un monomère de Tg égal à -70°C, à raison de 20 % en poids, et la séquence résultante aura une Tg en poids de 50°C.

Ces monomères additionnels qui ont donc une Tg de l'homopolymère équivalent, strictement inférieure à 20°C sont choisis parmi des acrylates, méthacrylates, (méth)acrylamide, composés vinyliques et allyliques. Ainsi, les monomères additionnels peuvent-ils être choisis parmi les monomères suivants :

- les hydrocarbures éthyléniques de 2 à 10 C, tels que l'éthylène, l'isoprène, et le butadiène ;

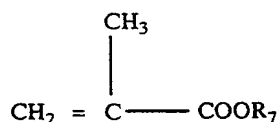
- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_6$, R_6 représentant un groupe alkyle de 1 à 12 C linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F),

. des exemples de groupes R_6 sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, et méthoxypropyle,

. R_6 peut être aussi un alkyle en C_1 à C_{12} -POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE,

. R_6 peut être encore un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

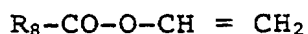
- les méthacrylates de formule :



15

R_7 représentant un groupe alkyle de 3 à 12 C linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ; des exemples de groupes R_2 sont hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, méthoxyéthyle, méthoxypropyle, éthoxyéthyle, POE (polyoxyéthylène avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois) et alkyl (C_1 à C_{30})-POE (avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois) ;

- les esters de vinyle de formule :



5 où R_8 représente un groupe alkyle de 2 à 12 C linéaire ou ramifié ;

- des exemples de tels esters de vinyle sont : le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle,
10 et le néododécanoate de vinyle.

- Les éthers de vinyle et d'alkyle de 1 à 12 C, tels que l'éther de vinyle et de méthyle, et l'éther de vinyle et d'éthyle.

- Les N-alkyl (1 à 12 C) acrylamides, tels
15 que le N-octylacrylamide.

Les monomères, particulièrement préférés, sont : l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'éthylhexyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le (méth)acrylate d'éthoxyéthyle.

20 Ce ou ces monomères additionnels sont présents généralement en une quantité inférieure ou égale à 50 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 45 % en poids et, de préférence encore, inférieure ou égale à 40 % en poids du poids total de
25 la séquence de T_g supérieure ou égale à 20°C.

Avantageusement, le copolymère, selon l'invention, comprend au moins une séquence hydrophile qui comprend des monomères hydrophiles.

La séquence hydrophile peut être définie
30 comme étant une séquence hydrosoluble ou hydrodispersible.

Le polymère formant la séquence est hydrosoluble s'il est soluble dans l'eau, à raison d'au moins 5 % en poids, à 25°C.

Le polymère formant la séquence est hydrodispersible, s'il forme à une concentration de 5 %, à 25 %, une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 μm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

La séquence hydrophile est, de préférence, la séquence dont la température de transition vitreuse est supérieure ou égale à 20°C, mais il peut s'agir aussi d'une séquence dont la température de transition vitreuse est inférieure à 20°C.

On sait que les monomères hydrophiles dont les homopolymères présentent une température de transition vitreuse inférieure à 20°C ne sont pas courants.

De ce fait, la séquence hydrophile, dans le cas où il s'agit d'une séquence de Tg inférieure à 20°C, est nécessairement un copolymère.

Cette séquence hydrophile comprend donc alors un ou plusieurs monomère(s) hydrophile(s) dont les homopolymères correspondants ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 20°C et un ou plusieurs autres monomère(s) non hydrophile(s) choisis notamment parmi ceux dont les homopolymères ont des Tg inférieures à 20°C.

La proportion des différents monomères hydrophiles et non hydrophiles étant choisie de préférence pour que l'ensemble de la séquence constituée par un copolymère ait une Tg inférieure à 20°C. Lorsque la séquence hydrophile a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C, elle comprend généralement de plus de 70 à 100 %, et de préférence de 80 à 100 %, de monomères hydrophiles dont les Tg des homopolymères correspondants sont supérieures ou égales à 20°C.

Lorsque la séquence hydrophile a une température de transition vitreuse inférieure à 20°C, elle comprend généralement de 10 % à 70 %, de préférence de 20 % à 65 % de monomères hydrophiles dont les Tg des homopolymères correspondants sont supérieures ou égales à 20°C.

Dans le cas préféré où la séquence hydrophile est la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C, celle-ci sera constituée d'une proportion majoritaire de monomères hydrophiles qui ont donc une température Tg de l'homopolymère correspondant supérieure ou égale à 20°C, et d'une proportion minoritaire de monomères dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure à 20°C.

De préférence encore, la séquence hydrophile de Tg supérieure ou égale à 20°C est un homopolymère constitué exclusivement de monomères hydrophiles de Tg supérieure ou égale à 20°C.

Des exemples de monomères hydrophiles dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure à

20°C incluent les monomères cationiques, les monomères anioniques et les monomères non ioniques :

Des exemples de monomères cationiques sont :

- la 2-vinylpyridine ;
 - 5 - la 4-vinylpyridine ;
 - le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) ;
 - le méthacrylate de diéthylaminoéthyle (DEAMEA) ;
 - 10 - le diméthylaminopropylacrylamide ; et
- les sels de ceux-ci, qu'il s'agisse de sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, ou de sels d'acide organique.

Ces acides organiques peuvent comporter un ou
15 plusieurs groupes carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par
20 exemple sous la forme de groupes hydroxyles.

Un exemple d'acide à groupe alkyle est l'acide acétique CH_3COOH .

Un exemple de polyacide est l'acide téréphtalique.

25 Des exemples d'hydroxyacides sont l'acide citrique et l'acide tartrique.

Des exemples de monomères anioniques sont :

- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide
30 itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique ;

- l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci.

Le neutralisant peut être une base minérale, tel que LiOH, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH , une base organique, par exemple une amine primaire, secondaire ou tertiaire, telle qu'une alkylamine primaire comme l'amino-2-méthyl-2-propanol, secondaire ou tertiaire.

Des exemples de monomères non-ioniques sont :

10 - les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle dont le groupe alkyle a de 2 à 4 atomes de C, en particulier le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle ;

- les vinylactames ; les (méth)acrylamides, les (méth)acrylamides de N-alkyle en C_1 - C_4 , comme 15 l'acrylamide d'isobutyle ; et les (méth)acrylates de polysaccharide comme l'acrylate de saccharose.

Il est à noter que même si le copolymère comprend une séquence hydrophile, le copolymère global n'est pas forcément hydrophile.

20 Les copolymères peuvent comprendre deux blocs ayant une $T_g \geq 20^\circ\text{C}$ et un ou deux blocs ayant une $T_g < 20^\circ\text{C}$.

Les copolymères éthyléniques, séquencés, linéaires selon l'invention sont choisis parmi :

25 - des copolymères biséquencés ;
- des copolymères triséquencés ;
- des copolymères polyséquencés ayant plus de trois séquences.

30 Dans le cas des copolymères polyséquencés (multiblocs), dans lesquels au moins un bloc répond au critère de T_g supérieure ou égale à 20°C . Les autres

blocs ou séquences ont alors une Tg inférieure à 20°C et supérieure ou égale à -100°C.

Les copolymères selon l'invention peuvent être préparés par polymérisation par voie anionique.

5 De préférence, toutefois, les copolymères, selon l'invention, sont dans un premier mode obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée, mais ils peuvent aussi, selon un second mode, être obtenus par polymérisation radicalaire classique.

10

Premier mode :

Les copolymères blocs ou séquencés selon l'invention sont de préférence obtenus par
15 polymérisation radicalaire contrôlée, décrite notamment dans "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1.

La polymérisation radicalaire contrôlée
20 permet de réduire les réactions de désactivation de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier l'étape de terminaison, réactions qui, dans la polymérisation radicalaire classique, interrompent la croissance de la chaîne polymérique de façon
25 irréversible et sans contrôle.

Afin de diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé de bloquer de façon transitoire et réversible, l'espèce radicalaire en croissance, en formant des espèces actives dites
30 "dormantes" sous forme de liaison de faible énergie de dissociation.

Ainsi, la polymérisation peut être effectuée selon la technique de transfert d'atome, ou par réaction avec un nitroxyde, ou bien encore selon la technique de "reversible addition-fragmentation chain transfer".

La technique de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, aussi connue sous l'abréviation ATRP, consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-halogénure (en présence de complexe métal/ligand). Ce type de polymérisation se traduit par un contrôle de la masse des polymères formés et par un faible indice de polydispersité.

D'une manière générale, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes s'effectue par polymérisation d'un ou de plusieurs monomères polymérisables par voie radicalaire, en présence :

- d'un amorceur ayant au moins un atome d'halogène transférable, ;
- d'un composé comprenant un métal de transition susceptible de participer à une étape de réduction avec l'amorceur et une chaîne polymérique "dormante" ; et
- d'un ligand pouvant être choisi parmi les composés comprenant un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S), susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition, la formation de liaisons directes entre ledit composé comprenant un métal de transition et le polymère en formation étant évitées.

L'atome d'halogène est de préférence un atome de chlore ou de brome.

Ce procédé est en particulier décrit dans la demande WO 97/18247 et dans l'article de Matyjasewski et al. publié dans JACS, 117, page 5614 (1995).

La technique de polymérisation radicalaire par réaction avec un nitroxyde consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-O NR₁R₂, R₁ et R₂ pouvant être, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle ayant de 2 à 30 atomes de carbone ou formant l'un et l'autre, avec l'atome d'azote, un cycle ayant de 4 à 20 atomes de carbone, comme par exemple un cycle 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyle. Cette technique de polymérisation est notamment décrite dans les articles "Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiène by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator", publié dans *Macromolecules* 1997, volume 30, pages 4238 - 4242, et "Macromolecular engineering via living free radical polymerizations" publié dans *Macromol. Chem. Phys.* 1998, vol. 199, pages 923 - 935, ou bien encore dans la demande WO-A-99/03894.

La technique de polymérisation RAFT (*reversible addition-fragmentation chain transfer*) consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-S. On utilise pour cela des composés dithio comme des thiobenzoates, des dithiocarbamates ou des disulfures de xanthanes. Cette technique est notamment décrite dans la demande WO-A-98/58974 et dans l'article "A more versatile route to block copolymers and other polymers of complexe

architecture by living radical polymerization : the RAFT process", publié dans *Macromolecules*, 1999, volume 32, pages 2 071-2 074.

5 Deuxième mode :

Les polymères blocs ou séquencés selon l'invention peuvent également être obtenus en utilisant la technique de polymérisation radicalaire
10 classique en effectuant la coulée des monomères de façon séquencée. Dans ce cas, seul le contrôle de la nature des séquences est possible (pas de contrôle des masses).

Il s'agit de polymériser dans un premier
15 temps un monomère M1 dans un réacteur de polymérisation; de suivre, par cinétique, sa consommation dans le temps puis quand M1 est consommé à environ 95% alors d'introduire un nouveau monomère M2 dans le réacteur de polymérisation.

20 On obtient ainsi facilement un polymère de structure bloc de type M1-M2.

L'invention concerne également les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques comprenant le copolymère de structure spécifique, tel qu'il a été
25 décrit ci-dessus.

Généralement, ces compositions contiennent de 0,1 à 60 % en poids, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du copolymère selon l'invention.

30 Ces compositions cosmétiques, selon l'invention, comprennent, outre lesdits polymères, un

milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

5 De manière générale, il faut considérer que l'ensemble de la composition est physiologiquement acceptable.

Ledit milieu, physiologiquement acceptable, comprend généralement un solvant approprié,
10 physiologiquement acceptable, dans lequel le copolymère, selon l'invention, se trouve sous forme dissoute ou dispersée.

La composition peut ainsi comprendre, en tant que solvant formant une phase hydrophile, de l'eau ou
15 un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la
20 diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le penthyène glycol, et les polyéthylène glycols. La phase hydrophile peut, en outre, contenir des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles. L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles
25 peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 90 % (notamment 0,1 % à 90 %) en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0 % à 60 % en poids (notamment 0,1 % à 60 % en poids).

30 La composition peut également comprendre une phase grasse, notamment constituée de corps gras

liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou de corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut, en outre, contenir des solvants organiques lipophiles.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de

triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, cosmétiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables). Ces solvants peuvent être présents généralement en une teneur allant de 0 à 90 %, de préférence de 0,1 à 90 %, de préférence encore de 10 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 90 %.

Comme solvants utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer les esters de l'acide acétique comme l'acétate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'amyle, de méthoxy-2-éthyle, l'acétate d'isopropyle; les cétones comme la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone ; les hydrocarbures comme le toluène, le xylène, l'hexane, l'heptane ; les aldéhydes ayant de 5 à 10 atomes de carbone ; les éthers ayant au moins 3 atomes de carbones ; et leurs mélanges.

Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut

contenir de 0 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

Le polymère peut être associé à un ou des agents auxiliaires de filmification. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de

cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly- β -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres

solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

5 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou
10 substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment
15 émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de
20 pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut
25 s'agir d'une pâte anhydre.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des
30 constituants utilisés, notamment de leur solubilité

dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les produits pour les lèvres, les produits anti-cernes, les blush, les mascaras, les eye-liners, les produits de maquillage des sourcils, les crayons à lèvres ou à yeux, les produits pour les ongles, tels que les vernis à ongles, les produits de maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

La composition selon l'invention peut être également un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampooings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray.

Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple lorsque l'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

L'invention va maintenant être décrite dans les exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

5 Exemples

Dans l'exemple 1 suivant, on prépare un copolymère polystyrène-b-polyméthacrylate de butyle par polymérisation par voie anionique.

10 Les exemples 2 et 3 sont des exemples de compositions cosmétiques incluant le copolymère préparé dans l'exemple 1.

Exemple 1

15

Réactifs utilisés

Les monomères sont purifiés par distillation sur CaH_2 et stockés sous azote.

20 Le monomère M1 est le styrène ($M = 104$) sur les chaînes duquel seront fixé un motif 1,1-diphényléthylène ($M = 180$) par chaîne, afin de donner un anion vivant.

 Le monomère M2 est le méthacrylate de butyle
25 ($M = 142$).

 Le solvant utilisé est le tétrahydrofuranne (THF).

 L'amorceur est le sec-butyllithium ($M = 64$).

Mode opératoire

On utilise un réacteur flambé, sous argon, muni d'une agitation et d'un thermomètre.

5 Le solvant est transféré par le biais d'un septum, à l'aide d'une seringue.

L'amorceur, en solution dans le THF, est introduit au goutte à goutte à -30°C , jusqu'à ce qu'une couleur rouge s'installe.

10 Le monomère M1 distillé est additionné à l'aide d'une ampoule.

La polymérisation a lieu durant 15 min. à -78°C .

15 L'anion vivant de polystyrène réagit ensuite avec le 1,1-diphényléthylène pendant 15 min. à -78°C , afin de fixer un motif diphényléthylène par chaîne.

Puis, le deuxième monomère M2 est ajouté. Il polymérise durant 1 h à -78°C , à l'extrémité du PS vivant.

20 La réaction est stoppée par ajout de méthanol.

Le polymère est précipité dans un mélange méthanol/eau : 70/30 à -30°C .

25 Le polymère est ensuite séché pendant 2 jours.

On utilise les quantités suivantes de réactifs :

- amorceur (sec-butyllithium) : 1.10^{-2} mol = 0,64 g ;

30 - monomère 1 (styrène) : 70.10^{-2} mol = 72,80 g ;

- 1,1-diphényléthylène : 1.10^{-2} mol = 1,8 g ;
- monomère 2 (méthacrylate de butyle) : 30.10^{-2} mol = 42,6 g.

Le copolymère selon l'invention qui est
5 obtenu comporte une séquence polystyrène de Tg égale à 100°C, et une séquence de poly(méthacrylate de butyle) de Tg égale à 24°C.

10 Détermination des masses et du rapport des séquences

- La masse moléculaire est déterminée par chromatographie en phase gazeuse (GPC) dans le THF avec un détecteur réfractométrique et des colonnes standard,
15 avec un étalon polystyrène.

- Le pourcentage des deux séquences est déterminé par RMN 1H.

- La masse moléculaire en nombre Mn du copolymère préparé ci-dessus est de 107 300 ; le
20 rapport $DP_n = M_w/M_n = 1,05$ et le pourcentage en poids de polystyrène par rapport au poids total est de 70 %.

25 Caractérisation des propriétés mécaniques du copolymère obtenu

Le copolymère préparé ci-dessus est dissous dans de la méthyléthylcétone pour mesurer ses propriétés mécaniques : modèle de YOUNG (E), déformation à la rupture (ϵ_r), et énergie déformation à la rupture (w_r), par les méthodes décrites en détail
30 plus haut.

On obtient les résultats suivants :

- $E = 1\,300\text{ MPa}$;
- $\varepsilon_r = 2\%$;
- $w_r = 4.10^5\text{ J/m}^3$.

5

Exemple 2

Dans cet exemple, on prépare un « spray » en dissolvant le polymère préparé dans l'exemple 1 dans l'éthanol, à raison de 6 % en poids.

10

La composition est ensuite appliquée sur une chevelure.

On obtient ainsi une coiffure présentant une bonne tenue dans le temps et non collante. La composition appliquée est, en outre, moins fragile qu'une laque classique contenant un polymère non conforme à l'invention.

15

Exemple 3

20

On dissout le polymère de l'exemple 1 dans l'acétate d'éthyle, à raison de 25 % en poids.

On obtient ainsi un vernis dont l'usure est diminuée par rapport à un vernis solvant classique contenant un polymère non conforme à l'invention.

25

REVENDICATIONS

1. Copolymère éthylénique séquencé, linéaire, comprenant :

- 5 - au moins deux séquences présentant des températures de transition vitreuse (T_g) différentes ;
 - au moins une de ces séquences ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C ;

10 ledit polymère ayant, en outre, des paramètres mécaniques qui satisfont à au moins l'une parmi les trois conditions suivantes :

- un module d'YOUNG E , tel que :
 $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$;
15 - une déformation à la rupture ε_r , telle que :
 $5 \% \leq \varepsilon_r \leq 50 \%$;
 - une énergie de déformation à la rupture w_r ,
telle que : $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$.

20 2. Copolymère selon la revendication 1, dont les paramètres mécaniques satisfont à au moins deux des conditions édictées.

3. Copolymère selon la revendication 2, qui a :

- un module d'YOUNG E , tel que :
25 $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$; et
 - une déformation à la rupture ε_r , telle que :
 $5 \% \leq \varepsilon_r \leq 50 \%$.

4. Copolymère selon la revendication 2, qui a :

- 30 - un module d'YOUNG E , tel que :
 $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$; et

- une énergie de déformation à la rupture w_r ,
telle que : $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$.

5. Copolymère selon la revendication 2, qui

a :

5 - une déformation à la rupture ϵ_r , telle que :

$5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$; et

- une énergie de déformation à la rupture w_r ,
telle que : $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$.

6. Copolymère selon la revendication 1, dont
10 les paramètres mécaniques satisfont à la fois aux trois
conditions édictées.

7. Copolymère selon l'une quelconque des
revendications 1 à 6, qui est un polymère filmogène.

8. Copolymère selon l'une quelconque des
15 revendications 1 à 4 et 6, dans lequel le module
d'YOUNG satisfait à la relation
 $600 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$, de préférence
 $800 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$.

9. Copolymère selon l'une quelconque des
20 revendications 1 à 3, 5 et 6, dans lequel ϵ_r satisfait à
la relation $8 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$, de préférence
 $10 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$.

10. Copolymère selon l'une quelconque des
revendications 1, 2, 4 à 6, dans lequel w_r satisfait à
25 la relation $0,5.10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$, de
préférence $1.10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$.

11. Copolymère selon l'une quelconque des
revendications 1 à 10, dans lequel l'écart des
températures de transition vitreuse (T_g) entre les deux
30 séquences ayant des températures de transition vitreuse
différentes est de 40 à 120°C.

12. Copolymère selon la revendication 11, dans lequel l'écart des températures de transition vitreuse (Tg) entre les deux séquences ayant des températures de transition vitreuse différentes est de
5 40 à 110°C.

13. Copolymère selon la revendication 12, dans lequel l'écart des températures de transition vitreuse (Tg) entre les deux séquences ayant des températures de transition vitreuse différentes est de
10 40 à 100°C.

14. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dont la masse moyenne en nombre est de 10 000 à 500 000, de préférence de 50 000 à 200 000.

15 15. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C est de 99 à 40 % en masse du copolymère.

20 16. Copolymère selon la revendication 15, dans lequel la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C est de 95 à 55 %, de préférence 90 à 50 % en masse du copolymère.

25 17. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dont la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C a une Tg de 20°C à 200°C.

30 18. Copolymère selon la revendication 17, dont la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C a une Tg de 20 à 170°C, de préférence de 20 à 150°C.

19. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dont la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C, qui est un homopolymère ou un copolymère, est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 20°C.

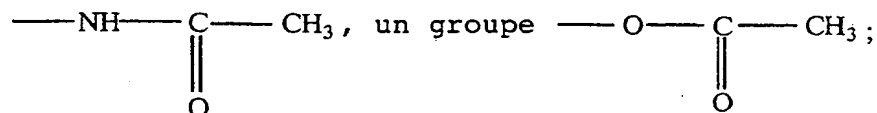
20. Copolymère selon la revendication 19, dans lequel la séquence dont la température de transition vitreuse est supérieure ou égale à 20°C est un homopolymère constitué par un seul type de monomère de $T_g \geq 20^\circ\text{C}$.

21. Copolymère selon la revendication 19 ou la revendication 20, dans lequel les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les composés vinyliques de formule :



où R_1 est un groupe hydroxyle ; un groupe



un groupe cycloalkyle en C_3 à C_8 ; un groupe aryle en C_6 à C_{20} ; un groupe aralkyle en C_7 à C_{30} (groupe alkyle en

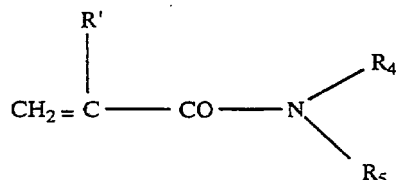
C₁ à C₄) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyle en C₁ à C₄) tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes
5 cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique, ou hétérocyclylalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés
10 dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, et lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles et
15 les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ;
- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$,
où R₂ est un groupe tertibutyle ; un groupe cycloalkyle en C₃ à C₈ ; un groupe aryle en C₆ à C₂₀ ; un groupe aralkyle en C₇ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₄) ;
20 un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyl de C₁ à C₄), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocyclylalkyle
25 pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifié dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou
30 plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être

éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ;

- les méthacrylates de
5 formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_3$,

où R_3 est un groupe alkyle de 1 à 4 C, linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs
10 substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ; un groupe cycloalkyle en C_3 à C_8 ; un groupe aryle en C_6 à C_{20} ; un groupe aralkyle en C_7 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_4) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant
15 un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocyclylalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou
20 plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifié dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits
25 groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ;

- les (méth)acrylamides de formule :
30

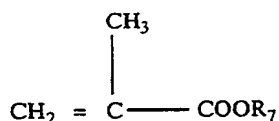


- où R' désigne H ou CH₃, et où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyle.
22. Copolymère selon la revendication 21, dans lequel les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates de furfuryle, d'isobornyle, de tertibutyle, de t-butyl cyclohexyle, de t-butylbenzyle, les méthacrylates de méthyle, de n-butyle, d'éthyle, d'isobutyle, le styrène, l'acétate de vinyle, et le vinylcyclohexane.
23. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 19, 21 et 22, dans lequel la séquence de température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C, comprend, outre le ou les monomères dont les températures de transition vitreuse des homopolymères préparés à partir de ceux-ci sont supérieures ou égales à 20°C, un ou plusieurs autres monomères différents ou monomères additionnels dont les T_g des homopolymères correspondants sont inférieures à 20°C.

24. Copolymère selon la revendication 23, dans lequel le ou lesdits monomères additionnels sont choisis parmi :

- les hydrocarbures éthyléniques de 2 à 10 C, tels que l'éthylène, l'isoprène, et le butadiène ;
- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_6$, R_6 représentant un groupe alkyle de 1 à 12 C linéaire ou ramifié, à l'exception de groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R_6 est un alkyle en C_1 à C_{12} - POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_6 est un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;
- les méthacrylates de formule :

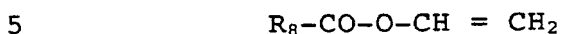
20



- R_7 représentant un groupe alkyle de 3 à 12 C linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les

groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les esters de vinyle de formule :



où R_8 représente un groupe alkyle de 2 à 12 C linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle de 1 à
10 12 C, tels que l'éther de vinyle et de méthyle, et l'éther de vinyle et d'éthyle ;

- les N-alkyl (1 à 12 C) acrylamides, tels que le N-octylacrylamide.

25. Copolymère selon la revendication 23 ou
15 la revendication 24, dans lequel le ou lesdits monomères additionnels sont présents dans une quantité inférieure ou égale à 50 % en poids de la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C.

26. Copolymère selon la revendication 25,
20 dans lequel le ou lesdits monomères additionnels sont présents dans une quantité inférieure ou égale à 45 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 40 % en poids de la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C.

27. Copolymère selon l'une quelconque des
25 revendications 23 à 26, dans lequel la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C est formée d'un copolymère constitué d'un premier monomère dont la Tg de l'homopolymère correspondant est dans la plage de 20°C à 200°C, et d'un second monomère ou monomère
30 additionnel dont la Tg de l'homopolymère correspondant est dans la plage de moins de 20°C à -100°C.

28. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, comprenant au moins une séquence hydrophile qui comprend des monomères hydrophiles.

29. Copolymère selon la revendication 28,
5 dans lequel ladite séquence hydrophile est la séquence de température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C.

30. Copolymère selon la revendication 28,
10 dans lequel la séquence hydrophile est une séquence de température de transition vitreuse inférieure à 20°C.

31. Copolymère selon la revendication 28,
dont la séquence hydrophile comprend un ou plusieurs monomère(s) hydrophile(s) dont les homopolymères correspondants ont des températures de transition
15 vitreuse supérieures ou égales à 20°C et un ou plusieurs autres monomère(s) non hydrophile(s) choisi(s) notamment parmi ceux dont les homopolymères ont des Tg inférieures à 20°C.

32. Copolymère selon la revendication 29 et
20 la revendication 31, dans lequel la séquence hydrophile comprend de 70 à 100 %, de préférence de 80 à 100 %, de monomères hydrophiles dont les Tg des homopolymères correspondants sont supérieures ou égales à 20°C.

33. Copolymère selon la revendication 30 et
25 la revendication 31, dans lequel la séquence hydrophile comprend de 10 à 70 %, de préférence de 20 à 65 %, de monomères hydrophiles dont les Tg des homopolymères correspondants sont supérieures ou égales à 20°C.

34. Copolymère selon l'une quelconque des
30 revendications 28 à 33, dans lequel les monomères hydrophiles sont choisis parmi les monomères

cationiques, les monomères anioniques et les monomères non ioniques.

35. Copolymère selon la revendication 34, dans lequel les monomères cationiques sont choisis
5 parmi la 2-vinylpyridine ; la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) ; le méthacrylate de diéthylaminoéthyle (DEAMEA) ; le diméthylaminopropylacrylamide ; et les sels de ceux-ci.

36. Copolymère selon la revendication 34,
10 dans lequel les monomères anioniques sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide sytrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique,
15 l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphonique, et les sels de ceux-ci.

37. Copolymère selon la revendication 34, dans lequel les monomères non-ioniques sont choisis parmi :

- 20 - les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle ont le groupe alkyle a de 2 à 4 atomes de carbone, en particulier le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle ;
- les vinyllactames ;
- les (méth)acrylamides et les N-alkyl (C₁ à
25 C₄) - (méth)acrylamides comme l'isobutylacrylamide ;
- les (méth)acrylates de polysaccharides, comme l'acrylate de saccharose.

38. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, choisi parmi les copolymères
30 biséquencés, les copolymères triséquencés et les

copolymères polyséquencés ayant plus de trois séquences.

39. Copolymère selon la revendication 38, qui est un copolymère polyséquencé, dans lequel deux
5 séquences ont une Tg supérieure ou égale à 20°C et les autres séquences ont une Tg inférieure à 20°C et supérieure ou égale à -100°C.

40. Composition cosmétique comprenant le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1
10 à 39.

41. Composition cosmétique selon la revendication 40, contenant de 0,1 à 60 % en poids, de préférence de 0,5 % à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du copolymère.

42. Composition selon l'une quelconque des revendications 40 et 41, comprenant outre ledit copolymère un milieu physiologiquement acceptable, dans lequel le copolymère se trouve sous forme dissoute ou dispersée.

43. Composition selon l'une quelconque des revendications 40 à 42, dans laquelle le milieu physiologiquement acceptable comprend un ou plusieurs solvants appropriés formant une phase hydrophile choisis parmi l'eau et les mélanges d'eau et de
25 solvant(s) organique(s) hydrophile(s), tels que les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le
30 propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols.

44. Composition selon la revendication 43, dans laquelle la phase hydrophile contient, en outre, des éthers en C_2 et des aldéhydes en C_2 à C_4 hydrophiles.

5 45. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 44, dans laquelle ledit milieu physiologiquement acceptable comprend, en outre, une phase grasse composée de corps gras liquides ou solides à température ambiante, d'origine animale,
10 végétale, minérale ou synthétique.

46. Composition selon l'une quelconque des revendications 40 à 45, comprenant, en outre, un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.

15 47. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 46, dans laquelle ledit milieu physiologiquement acceptable comprend, en outre, un ou plusieurs agents auxiliaires de filmification choisis parmi les agents plastifiants et
20 les agents de coalescence.

48. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 47, comprenant, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes
25 pulvérulentes, comme les pigments, les nacres et les paillettes.

49. Composition selon l'une quelconque des revendications 40 à 48, comprenant, en outre, des charges.

30 50. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 49, comprenant, en

outre, un ou plusieurs ingrédient(s) couramment utilisé(s) en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

10 51. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 50, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-
15 huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple ou de pâte
20 anhydre.

 52. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 51, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un produit capillaire, tel qu'une laque ou un shampoing.

25 53. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 52, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage, telle qu'un vernis à ongles.

 54. Procédé cosmétique de maquillage ou de
30 soin des matières kératiniques comprenant l'application

sur les matières kératiniques d'une composition selon l'une des revendications 40 à 53.

55. Utilisation du copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, pour améliorer le pouvoir coiffant et la tenue d'une laque de cheveux.

56. Utilisation du copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, pour augmenter l'adhérence et la résistance à l'usure d'un vernis à ongles.

10 57. Utilisation du copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, pour améliorer la tenue d'une composition de maquillage.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2832720

N° d'enregistrement
national

FA 612056
FR 0115438

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 00 40628 A (GOODRICH CO B F) 13 juillet 2000 (2000-07-13) * le document en entier *	1-39	C08F293/00 A61K7/00 A61K7/11
A	US 5 314 962 A (OTSU TAKAYUKI ET AL) 24 mai 1994 (1994-05-24) * colonne 2, ligne 60 - colonne 5, ligne 49; exemples *	1-39	
A	EP 0 921 170 A (ATOCHEM ELF SA) 9 juin 1999 (1999-06-09) * revendications 1-9; exemples *	1-39	
A	US 6 288 173 B1 (BARKAC KAREN A ET AL) 11 septembre 2001 (2001-09-11) * le document en entier *	1-39	
A	EP 0 266 062 A (DU PONT) 4 mai 1988 (1988-05-04) * exemples 8,9 *	1	
A	EP 0 992 514 A (ATOCHEM ELF SA) 12 avril 2000 (2000-04-12) * page 11, ligne 16 *	1	
A	DE 196 02 540 A (BASF AG) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * le document en entier *	1	
A	US 4 030 512 A (GAETANI QUINTINO ET AL) 21 juin 1977 (1977-06-21) * le document en entier *	40-52	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 juillet 2002		Meulemans, R	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

2832720

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115438 FA 612056**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04-07-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0040628	A	13-07-2000	AU	2384100 A	24-07-2000
			BR	9916716 A	04-06-2002
			CN	1337974 T	27-02-2002
			EP	1141056 A1	10-10-2001
			WO	0040628 A1	13-07-2000
US 5314962	A	24-05-1994	JP	1026619 A	27-01-1989
			JP	2553134 B2	13-11-1996
			DE	3878959 D1	15-04-1993
			DE	3878959 T2	14-10-1993
			EP	0286376 A2	12-10-1988
EP 0921170	A	09-06-1999	FR	2771747 A1	04-06-1999
			EP	0921170 A1	09-06-1999
US 6288173	B1	11-09-2001	AU	6047700 A	28-12-2000
			BR	0012106 A	12-03-2002
			EP	1185571 A2	13-03-2002
			WO	0075791 A2	14-12-2000
EP 0266062	A	04-05-1988	US	4732955 A	22-03-1988
			AT	62256 T	15-04-1991
			AU	595375 B2	29-03-1990
			AU	7895487 A	31-03-1988
			BR	8705000 A	24-05-1988
			CA	1290885 A1	15-10-1991
			DE	3769077 D1	08-05-1991
			DK	509387 A	30-03-1988
			EP	0266062 A1	04-05-1988
			GR	3001747 T3	23-11-1992
			JP	63097608 A	28-04-1988
			NO	874053 A	30-03-1988
			ZA	8707351 A	30-05-1989
EP 0992514	A	12-04-2000	FR	2784111 A1	07-04-2000
			AU	5987899 A	26-04-2000
			CN	1251841 A	03-05-2000
			EP	0992514 A1	12-04-2000
			EP	1119585 A1	01-08-2001
			WO	0020469 A1	13-04-2000
			JP	2000109512 A	18-04-2000
DE 19602540	A	31-07-1997	DE	19602540 A1	31-07-1997
			AU	1593997 A	20-08-1997
			CN	1209817 A	03-03-1999
			DE	59700372 D1	30-09-1999

EPO FORM P0465

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115438 FA 612056**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04-07-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19602540 A		WO 9727233 A1	31-07-1997
		EP 0876414 A1	11-11-1998
		ES 2135977 T3	01-11-1999
		JP 2000504043 T	04-04-2000
		US 6239226 B1	29-05-2001
US 4030512 A	21-06-1977	LU 71577 A1	11-11-1976
		BE 837121 A1	29-06-1976
		CA 1062161 A1	11-09-1979
		CH 610759 A5	15-05-1979
		DE 2558928 A1	08-07-1976
		FR 2296402 A1	30-07-1976
		GB 1512280 A	24-05-1978

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)